

M/42442-pet

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 872 A1

4(51) C 07 B 43/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 B / 265 720 8 (22) 27.07.84 (44) 04.09.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD  
 (72) Wolter, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Grahn, Eberhard, Dr. Dipl.-Ing.; Käst, Helmut; Lucke, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Mechel, Kurt, Dr. Dipl.-Ing.; Wilhelm, Ottmar, Dipl.-Phys.; Zölch, Lothar, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur katalytischen Hydrierung in der Flüssigphase

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung katalytischer Flüssigphasenhydrierungen einschließlich stark exothermer, wie z. B. der von Nitroaromaten zu den entsprechenden Aminen, mittels gasförmigen Wasserstoffs an suspendierten Katalysatoren, vorzugsweise unter Druck und bei erhöhter Temperatur unter vorzugsweise kontinuierlicher Prozeßführung. Das Verfahren wird in einem Rohrreaktor durchgeführt, in welchem sgn. Statismischelemente fest angeordnet sind und in dem der 3-Phasenproduktströmung aus Gas, Flüssigkeit und Feststoff eine Pulsation überlagert wird, wodurch erreicht wird, daß die Reaktion im quasi-kinetischen Bereich abläuft. Die Wärmeabführung erfolgt über einen Heiz-/Kühlmantel. Nach dem Baukastenprinzip lassen sich beliebig mehrere Reaktorrohre zu einer Reaktionseinheit zusammenfassen.

ISSN 0433-6461

15 Seiten

265720 1

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2547

Verfahren zur katalytischen  
Hydrierung in der Flüssigphase

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von katalytischen Hydrierungen in der Flüssigphase mit gasförmigem Wasserstoff an suspendierten Katalysatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Flüssigphasenhydrierung mit gasförmigem Wasserstoff in Gegenwart suspendierter Katalysatoren gibt es eine Reihe technisch eingeführter Verfahren.

Die Mehrzahl läuft in Autoklaven ab, die mit wirkungsvollen Mischaggregaten, z. B. mit schnellaufenden Rührern und Stromstörern sowie mit Heiz- bzw. Kühlmöglichkeiten in Form von z. B. Kühl-/Heizmantel, Innenschlange, Einrichtung zur Verdampfungskühlung ausgestattet sind. Für eine kontinuierliche Prozeßführung können mehrere Autoklaven zu einer Reaktorkaskade zusammengefaßt oder der Reaktor kaskadenartig in mehrere Stufen untergliedert sein. (Chem. Eng. 74, Nov. 6, (1967) S. 251; Chem. Eng. 74, Okt. 9, (1967) S. 249)

Auch für den kontinuierlichen Betrieb wurde beschrieben, Autoklaven mit einem speziellen Absätzbehälter für den Katalysator zu kombinieren und die Reaktionslösung mit Hilfe des Rührwerks oder durch Mammutpumpenwirkung nach dem Prinzip des Schlaufenreaktors umzuwälzen.

(DE-AS 1 542 544; DE-AS 1 947 851; DD-PS 126 891)

Die wichtigste Bedingung, die bei der Hydrierung mit suspendiertem Katalysator erfüllt sein muß, ist eine intensive Durchmischung der drei Phasen Wasserstoffgas, flüssiges Substrat und fester, feinteiliger Katalysator. Der rasche Transport der Reaktionspartner zu und von den aktiven Zentren des Katalysators muß gewährleistet sein. (Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 4 Aufl. Bd. 7, S. 400, Weinheim/Bergstraße [1974])

Nur so ist die Hydrierreaktion in der Nähe des kinetischen Bereiches durchführbar.

Als Mischorgane haben sich z. B. Turbinenrührer, Scheibenrührer und Paddelrührer bewährt, weniger dagegen Propellerrührer. Aber auch Kombinationen von selbstansaugenden Rührern mit Turbinen und von Rohr- und Propellerrührern sind bekannt geworden. (Ullmann 4. Aufl., Bd. 3 (1973) S. 506 ff)

Dabei ist in der Regel eine hohe Umdrehungszahl des Rührers erforderlich, was Probleme der Wellenabdichtung mit sich bringt. Daher werden im Labor und in Kleinanlagen vielfach zur Umgehung von Wellenabdichtungen Rotations- oder Hubmischer mit magnetischer Kraftübertragung angewendet, wie sie in den DE-OS 2 217 229, DE-OS 2 753 153 und DE-OS 2 919 943 beschrieben sind. Den beschriebenen Vorrichtungen haftet jedoch der Mangel an, daß die darin ablaufenden Hydrierprozesse durch Stoffübergangshemmungen begrenzt werden, so daß sie meist weit vom kinetischen Bereich entfernt liegen.

Vielfach befriedigt auch die mögliche Wärmeabführung nicht, so daß sie bei stark exothermen Reaktionen durchsatzbegrenzend wirken kann. Im Falle der Verwendung von Innenschlangen und beim Einsatz von Hubrührern macht sich zudem störend bemerkbar, daß sich der Katalysator beim Entleeren des Reaktors auf den horizontalen Flächen absetzt, was speziell beim Einsatz pyrophorer Metallkatalysatoren Komplikationen nach sich ziehen kann.

Für viele Reaktionen, speziell solche mit starker Wärmetönung, sind Schleifenreaktoren mit extern angeordnetem Wärmetauscher bekannt (DE-OS 2 339 242). Sie werden vorzugsweise mit Strahldüsen zur Stoffvereinigung ausgerüstet, die den Wasserstoff mit dem Flüssigkeitstreibstrahl ansaugen (Fette, Seifen, Anstrichmittel 6 (1969), 441; Chem. Ing. Techn. 42 (1970), 474 u. 44 (1972), 367 u. 899; Chem. Eng. Progr. (1980), Juni, 53; DE-PS 1 109 818; DE-AS 1 793 452). Diese Verfahren vermeiden zwar die Nachteile der klassischen Autoklavenchemie, besitzen aber in ihren beiden wesentlichen Ausrüstungen - Umlaufpumpe und Strahlerdüsen - Teile, die durch Erosion durch die mitgeführten Feststoffpartikel starkem Verschleiß unterliegen.

Ebenfalls zum Reaktionstyp mit suspendiertem Katalysator zählen die sogenannten Fließbettreaktionen. Eine mögliche Ausführungsform für einen Fließbettreaktor wurde in DE-OS 2 551 641 beschrieben: Danach werden in einem Rohrreaktor die zu hydrierenden Kohlepartikel und der Katalysator, suspendiert in einem Öl, durch Pulsation in Schwebelage gehalten. Eine Weiterentwicklung dieses Prinzips sieht vor, daß eine "quasi-kompakte Schüttung von die Reaktion begünstigenden stückigen Teilchen" von den Reaktionspartnern durchströmt wird, wobei die fluide Phase in Pulsation versetzt wird (DE-OS 2 555 938). Wesentliches Merkmal dieses Verfahrens ist es, daß der Feststoff durch geeignete Mittel, z. B. durch begrenzende Siebböden, im Reaktor eingeschlossen wird und daher nur eine Relativbewegung ausführen kann. Er unterliegt dabei einem starken Abrieb. Dadurch sind Hydrierverfahren im Fließbett in ihrer Anwendbarkeit eng begrenzt. Sie sind allgemein technisch nur schwer beherrschbar und haben sich nur in Spezialfällen, beim sogenannten H-Coal- und H-Oil-Verfahren durchsetzen können (Ullmann Bd. 10 (1975), 697, u. Bd. 13 (1977), 543)

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Durchführung katalytischer Hydrierungen mit Wasserstoff in fluider Phase unter Verwendung suspendierter Katalysatoren einschließlich stark exothermer Hydrierungen, z. B. derjenigen von Nitroverbindungen, zu entwickeln, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen überwindet, technisch mit einfachen Mitteln realisierbar ist und durch intensive Durchmischung aller Reaktionspartner so günstige Stoffübergänge bewirkt, daß unter quasi-kinetischen Bedingungen gearbeitet werden kann.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Flüssigphasenhydrierungen mit gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von suspendierten Katalysatoren durchzuführen, bei denen das Reaktionsvolumen bei gleicher Durchsatzleistung verringert und durch eine größere Wärmeaustauschfläche pro Volumeneinheit sicherer gemacht werden. Erfindungsgemäß wird das Verfahren zur Durchführung katalytischer Hydrierungen mit Wasserstoffgas in fluider Phase unter Verwendung von im Fluid suspendiertem feinteiligem Katalysator in einer bevorzugt nach dem Schlaufenprinzip arbeitenden Vorrichtung gemäß Fig. 1 durchgeführt, deren wesentlicher Teil ein unter einem beliebigen Neigungswinkel, vorzugsweise senkrecht stehendes Reaktionsrohr 1 ist, das mit dem Fluid und dem Wasserstoffgas beaufschlagt wird. Dieses Reaktionsrohr ist mit einem ggf. in mehrere voneinander unabhängige Heiz- bzw. Kühlzonen unterteilten Mantelraum 2 zum Wärmeaustausch versehen. Es wurde gefunden, daß die Hydrierreaktion im quasi-kinetischen Bereich abläuft, wenn man im Reaktionsrohr Einbauelemente 3 anordnet, die als Statikmischer wirksam sind und zugleich den Reaktorinhalt über einen Pulsationserzeuger 6 in Schwingungen versetzt. Der Hydrierprozeß kann in dieser Vorrichtung auch kontinuierlich und je nach den erforderlichen Reaktionsbedingungen drucklos oder unter Druck und/oder bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden.

Die Statikmischer-Elemente 3 können je nach Zweckmäßigkeit wohlweise gleichen oder unterschiedlichen Bautyps sein und die Länge des Reaktionsrohres vollständig oder nur teilweise füllen, wesentlich ist nur ihre Wirksamkeit bei möglichst geringem Strömungswiderstand.

Das Reaktionsrohr 1 wird mittels einer Dosiereinrichtung über eine Zuleitung 4 mit der zu hydrierenden flüssigen oder in einer geeigneten Flüssigkeit gelösten oder fein verteilten Verbindung, über Leitung 5 mit Wasserstoffgas und über die Zuleitung 11 mit Frischkatalysator beaufschlagt, der als Suspension mit Reaktionsprodukt oder/und einem geeigneten Lösungsmittel vorliegt.

Nach erfolgter Hydrierung wird das Reaktionsprodukt bei 9 ggf. entspannt, aus dem Reaktor entnommen und der Aufarbeitung zugeführt. Der Katalysator wird vorzugsweise vor der Entspannung bei 7 von der Hauptmenge des Reaktionsproduktes abgetrennt und mit einem Teil des Reaktionsproduktes zum größten Teil wieder in das Reaktionsrohr zurückgeführt. Er kann teilweise oder auch gänzlich ausgekreist und durch Frischkatalysator ergänzt bzw. ersetzt werden.

Das im Reaktionsrohr 1 befindliche 3-Phasengemisch aus Feststoff, Flüssigkeit und Gas wird mittels eines Pulsators 6 in Schwingungen mit variierbarer Amplitude und variierbarer Frequenz von  $30\ 000\ \text{min}^{-1}$ , besonders von  $30 - 3\ 000\ \text{min}^{-1}$ , versetzt. Örtlich wird dadurch dem 3-Phasengemisch an den Kanten der Statikmischerelemente eine je nach Frequenz und Amplitude der Pulsation hohe bis sehr hohe Relativgeschwindigkeit erteilt, die der Strömungsgeschwindigkeit überlagert ist, voraus sehr große Scherkräfte resultieren. Die Möglichkeit zur Veränderung der Amplitude und/oder der Frequenz der Pulsation sowie zusätzlich der Art und Länge der Statikmischer im Reaktionsrohr erlaubt eine optimale Anpassung der Reaktionsbedingungen an jede beliebige Hydrieraufgabe und gewährleistet intensive Durchmischung unabhängig von Mengenverhältnissen und Viskositäten der Einsatz- und Endprodukte.

Es erfolgt eine so intensive Kontaktierung aller Phasen, daß die Reaktion im quasi-kinetischen Bereich abläuft. Zudem wird infolge der intensiven Durchmischung der Wasserstoff optimal für die Hydrierung verbraucht. Man benötigt nur einen außerordentlich geringfügigen Gasüberschuß und kann mit sehr niedrigen Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten arbeiten. Dadurch entfällt die Notwendigkeit, Wasserstoff im Kreis zu fahren. Bei der technischen Anwendung können dann die entsprechenden Vorrichtungen, speziell die Kompressions-einrichtung, wegfallen. Bei der kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelangt der Produktstrom nach Durchgang durch das Reaktionsrohr 1 in eine Trennvorrichtung 7, aus der das Restgas bei 10 entspannt wird, das Reaktionsprodukt bei 9 über ein Entspannungsorgan in einer solchen Menge zur Aufarbeitung geleitet wird, wie Substrat bei 4 zudosiert wird, und der sedimentierte Katalysator mit einem Teil des Reaktionsproduktes über die Leitungen 8 und 4 zum Reaktionsrohr zurückgeführt wird. Im Bedarfsfall kann verbrauchter Katalysator bei 12 ausgetragen und frischer Katalysator bei 11 als Suspension in das System eingeführt werden. Mit Hilfe der bei 4 eindosierten Substratmenge läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren praktisch jede beliebige mittlere Verweilzeit im Hydrierreaktor realisieren. Dabei ergibt sich in allen Fällen ein sehr enges Verweilzeitspektrum, da die Grundströmung trotz der hohen örtlichen Geschwindigkeiten infolge sehr geringer Rückvermischung insgesamt den Charakter einer Pfropfenströmung aufweist. Die Wärmezu- bzw. -abführung erfolgt über Heiz-/Kühlmantel 2, der in mehrere, ggf. unabhängig voneinander beaufschlagbare Zonen unterteilt sein kann. Dabei ist je nach der geometrischen Form des Reaktionsrohres die wirksame Austauschfläche variabel. Um auch bei großem Reaktorvolumen eine möglichst große Austausch-



fläche zu erzielen, lassen sich beliebig viele einzelne Reaktionsrohre parallel oder/und hintereinandergeschaltet zu einer Reaktoreinheit zusammenfassen, wobei sie einen gemeinsamen Mantel zum Wärmeaustausch besitzen können, oder einzeln ummantelt sind. Sie sind wahlweise mit einer gemeinsamen oder mit mehreren unabhängig voneinander arbeitenden Pulsationseinrichtungen ausgerüstet. Außer den genannten Vorteilen des erfindungsgemäßen Verfahrens sei noch auf den sicherheitstechnischen Aspekt verwiesen. Durch die Verringerung des Reaktionsvolumens bei gleicher Durchsatzleistung und zugleich wesentlich größerer Wärmetauschfläche pro Volumeneinheit wird die Gefahr eines Durchgehens der Reaktion praktisch ausgeschlossen.

#### Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen das Wesen der Erfindung näher erläutern, ohne jedoch ihre Anwendungsbreite einzuschränken.

##### Beispiel 1 (kontinuierliche Fahrweise)

In einem 1 000 ml Reaktionsrohr nach Figur 1 ( $d = 4$  cm,  $l = 80$  cm) wird das in dem Lösungsmittel gelöste oder suspendierte Substrat und der in dem Lösungsmittel suspendierte Kontakt eingespeist und nach Füllung zuerst mit  $N_2$  und danach mit  $H_2$  gespült. Der  $H_2$ -Strom wird so eingestellt, daß nach Beginn der Hydrierung über das Ventil 10 nur etwa 10 % des zugeführten Wasserstoffs entweichen. Der  $H_2$ -Druck beträgt bei Einsatz von Edelmetallkatalysatoren 0,1 bis 2,5 MPa, bei Verwendung von Nickelkatalysatoren 1,5 bis 5,0 MPa, bevorzugt 2,0 bis 3,0 MPa.

Die Hydrierung wird durch Anstellen des Pulsators 6 und Erwärmen der Reaktionsmischung auf die Hydrier-temperatur gestartet. Die Hydrierung setzt sofort ein. Über die Substratleitung 4 wird nun dem Reaktor soviel Substratlösung zugeführt, wie über die Produktleitung 9 entnommen wird. Der Katalysator sedimentiert weitgehend in dem Dekanter 10 und fließt mit einem Teil der Hydrierlösung über 8 in den Reaktor zurück. In den folgenden Versuchsbeispielen wird mit dem zu Versuchsbeginn eingesetzten Kontakt bis zum merklichen Nachlassen seiner Aktivitäten gearbeitet und kein Frischkontakt über 11 zugesetzt. Bei einem Dauerbetrieb ist kontinuierlich oder in bestimmten Abständen ein Teil des Kontaktes über Ventil 12 auszuschleusen und durch eine äquivalente Menge Frischkontakt zu ersetzen. Die über 4 zugeführte Substrat- bzw. über 9 entnommene Produktmenge wird durch die bis zur vollständigen Hydrierung notwendige Verweilzeit bestimmt. Die bei 9 entnommene Hydrierlösung wird nach Abtrennung von nicht sedimentierten Kontaktsuren in bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich aufgearbeitet.

#### 1. Hydrierung von 4-Nitrotoluen zu 4-Toluidin

Es werden innerhalb von 5 Stunden 10 l einer methanolischen Lösung, die je Liter 453 g 4 Nitrotoluen enthält, in Gegenwart von 10 g Kt 6500 (handelsüblicher Nickelträger-Katalysator des VEB Leunawerke) bei 100 °C und einem Druck von 3,0 MPa bei einer Pulsationsfrequenz von 300 min<sup>-1</sup> und einer Amplitude von 5 mm mit Wasserstoff hydriert. Nach der Aufarbeitung in üblicher Weise erhält man 3397 g 4-Toluidin mit einem Gehalt von 99,6 %, in dem dünn-schichtchromatographisch kein 4-Nitrotoluen mehr nachweisbar ist. Das entspricht einer Ausbeute von 96 % der Theorie.

## 2. Hydrierung von 1,2-Phenylendiamin aus 2-Nitroanilin

Es werden in 6 Stunden 10 l eines Reaktionsgemisches hydriert, das je 1345 g 2-Nitroanilin in Methanol enthält. Die angewandte Katalysatormenge beträgt 5 g Kt 6500, Reaktionstemperatur 90 °C, Druck 2,7 MPa, Pulsationsfrequenz 500 min<sup>-1</sup>, Amplitude 3 mm. Nach Destillation liegt das 1,2-Phenylendiamin als hellgelbliches Kristallisat mit Fp 102 bis 103 °C und einem Gehalt von 99 % vor. Ausbeute 90 % der Theorie.

## 3. Hydrierung von 4-Nitrophenol-Na zu 4-Aminophenol

10 l einer wäßrigen Auflösung von 2000 g 4-Nitrophenol-Na werden in Gegenwart von 4 g Kt 6500 mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1 l/h bei 90 °C, 3 MPa Druck, einer Pulsationsfrequenz von 100 min<sup>-1</sup> und einer Amplitude von 25 mm hydriert. Es werden 4-Aminophenol mit 98 bis 99 %iger Reinheit in 92 % Ausbeute erhalten, in dem kein Nitrophenol mehr nachweisbar ist.

### Beispiel 2 (diskontinuierliche Fahrweise)

Bei diskontinuierlicher Fahrweise wird in einem liegenden Reaktor gearbeitet, der im übrigen dem in Beispiel 1 verwendeten gleich ist. Der Wasserstoff wird entweder bei geschlossenem Ventil 10 im Maße seines Verbrauches periodisch aufgedrückt bis kein Druckabfall mit der Zeit mehr erfolgt oder bei konstantem Druck zugeführt, wobei die zugeführte Menge H<sub>2</sub> gemessen wird. Nach beendeter Hydrierung wird entspannt und über die Dekantierungsvorrichtung 7

der Katalysator abgetrennt und die Reaktionslösung entleert. Die Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Reaktionsmischungen.

#### 1. Hydrierung von 2-Nitrotoluen

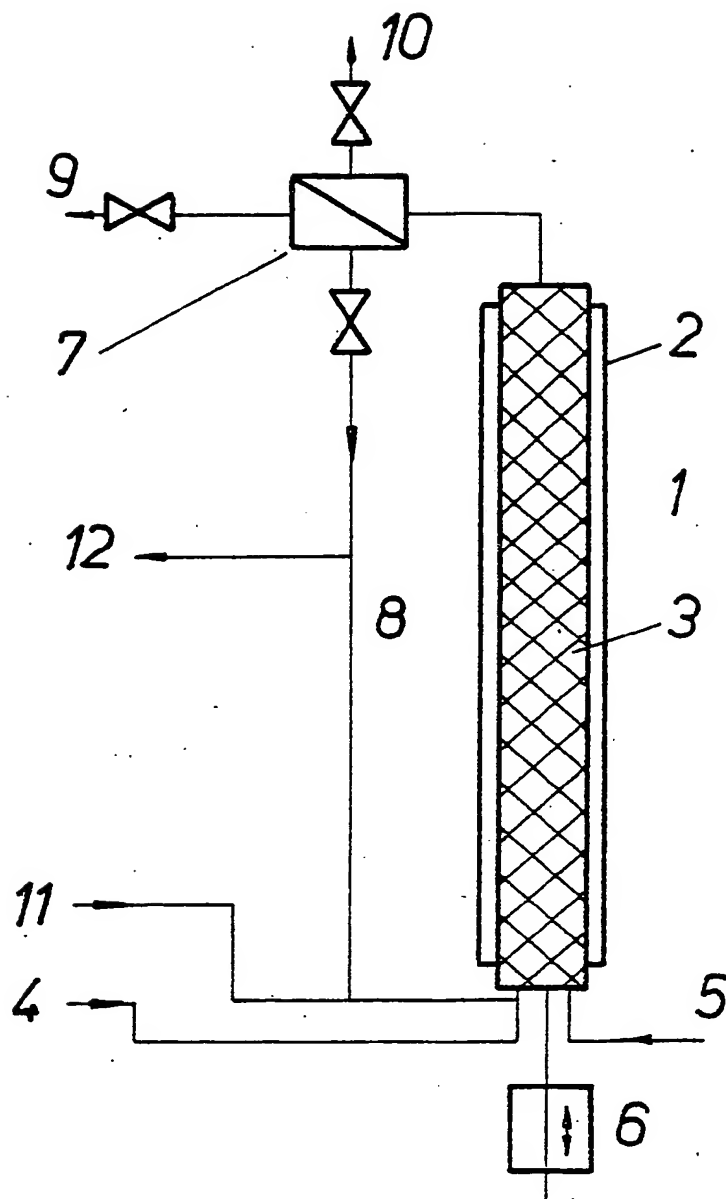
Es werden 800 ml einer Lösung hydriert, die 425 g 2-Nitrotoluen enthält und in der 6 g Kt 6500 suspendiert sind. Reaktionstemperatur 100 °C, Druck 3,0 MPa, Pulsationsfrequenz 40 min<sup>-1</sup>, Amplitude 30 mm. Nach 25 min nimmt die Lösung keinen Wasserstoff mehr auf. Durch destillative Aufarbeitung wird 2-Toluidin mit einem Gehalt von 99,8 % erhalten, in dem dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Ausbeute 98 % der Theorie.

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Flüssigphasenhydrierung mit suspendiertem Katalysator und Wasserstoffgas, dadurch gekennzeichnet, daß die zu hydrierende Verbindung in fluider Form gemeinsam mit in feinverteilter Zustand suspendierten Katalysatoren und mit Wasserstoffgas in einer nach dem Schlaufenprinzip arbeitenden Vorrichtung, die aus einem unter beliebigem Neigungswinkel angeordneten, mit einem Mantel zum Wärmetausch versehenen und mit Statikmischelementen beschickten Reaktionsrohr besteht, in welchem der Inhalt durch einen Pulsator in Schwingungen versetzt wird, drucklos oder unter Druck in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung kontinuierlich erfolgt und der Katalysator größtenteils mit einem Teilstrom des Reaktionsproduktes erneut in das Reaktionsrohr eingeführt wird, wobei er teilweise oder vollständig aus dem System ausgekreist und durch frischen Katalysator ergänzt oder ersetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Statikmischelemente gleichen oder unterschiedlichen Bautyps und auf der vollen Länge oder nur einem Teil der Länge des Reaktionsrohres angeordnet sind.

4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulsator Schwingungen mit einer Frequenz von  $30\ 000\ \text{min}^{-1}$ , vorzugsweise  $30 - 3\ 000\ \text{min}^{-1}$  bei wahlweise variierbarer Amplitude erzeugt.
5. Verfahren nach den Punkten 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Reaktionsrohre mit getrennten oder ggf. gemeinsamen Wärmeaustauschmänteln zueinander oder/und ggf. hintereinander zu einer Reaktoreinheit zusammengefaßt sind, wobei wahlweise ein gemeinsamer oder mehrere voneinander unabhängige Pulsatoren verwendet werden können.

Hierzu 1 Seite Zeichnung



Figur 1

97 7 84-0188272

This Page Blank (uspto)